

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-263027

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl. C09D 9/04

(21)Application number : 03-066214

(71)Applicant : RASA IND LTD

(22)Date of filing : 29.03.1991

(72)Inventor : HANZAWA YASUO
KUMAGAI MAKOTO

(54) CLEANING AGENT FOR STRIPPING ORGANIC COATING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a cleaning agent for stripping from a substrate an organic or resinous coating film formed from, e.g. a coating composition.

CONSTITUTION: This agent comprises 1-15wt.% at least either caustic soda or caustic potash, 0.01-15wt.% nonionic surfactant, 2-40wt.% organic solvent, and water as the remainder, each amount being based on the total amount of the agent. When the surfactant is hardly soluble, 0.1-40wt.% organic sulfonic acid salt is further added. By immersing a coating film in this cleaning agent for a given period and washing it with water, the film can easily be stripped off. Since the cleaning agent does not contain a halogenated hydrocarbon solvent and is free from catching fire, it enables a stripping operation to be performed in a good environment with no fear of explosion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-263027

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 D 9/04

識別記号

P S U

府内整理番号

7211-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21)出願番号

特願平3-66214

(22)出願日

平成3年(1991)3月29日

(71)出願人 000115500

ラサ工業株式会社

東京都中央区京橋1丁目1番1号

(72)発明者 半澤 康夫

東京都中央区京橋一丁目1番1号 ラサ工
業株式会社内

(72)発明者 熊谷 信

東京都中央区京橋一丁目1番1号 ラサ工
業株式会社内

(74)代理人 弁理士 尾股 行雄

(54)【発明の名称】 有機性塗膜の剥離用洗浄剤

(57)【要約】

【目的】塗料等の有機性塗膜や樹脂塗膜を基板から剥離させるための剥離用洗浄剤を提供する。

【構成】洗浄剤全量に対して、苛性ソーダまたは苛性カリの1種または混合物1～15重量%、非イオン性界面活性剤0.01～1.5重量%、有機溶剤2～40重量%、および残部が水からなる組成を有する。非イオン性界面活性剤が溶解しにくいときには、さらに有機スルホン酸塩0.1～4.0重量%を添加する。この剥離用洗浄剤に所定時間浸漬したのち水洗を施すことによって、塗膜を容易に剥離させることができる。非ハロゲン系溶剤を用いしかも引火性がないから、作業環境が良好でかつ爆発の危険のない剥離作業が可能になる。

1

2

【特許請求の範囲】

苛性ソーダまたは苛性カリの1種または混合物	1～15重量%
非イオン性界面活性剤	0.01～15重量%
有機溶剤	2～40重量%
水	残部

の組成を有することを特徴とする有機性塗膜の剥離用洗浄剤。

【請求項2】前記組成にさらにスルホン酸塩を洗浄剤全量に対して0.1～15重量%添加したことを特徴とする請求項1記載の剥離用洗浄剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、塗料等の有機性塗膜や樹脂塗膜を基板から効果的に剥がして除去する剥離用洗浄剤に関するものである。

【0002】

【從来の技術】基板表面に塗布されて硬化した有機性塗膜を剥離する作業は、塗布作業等の関係で塗膜に欠陥が生じたために再塗装する場合や、古くなった塗布物を剥離して再塗装する場合等の他に、塗布設備の洗浄や、塗布物から基板を回収する場合等にも行われる。

【0003】このような剥離作業の方法としては、熱処理、砂等のプラスチック処理、ヘラ等で削り落とす方法や、液体空気で冷却して体積変化を生じさせる方法（例えば特開昭57-10370）等の機械的、物理的手段の他に、酸、アルカリおよび溶剤等を用いた化学的手段や、さらには機械的、物理的手段と化学的手段とを併用する方法等も採用されてきた。

【0004】これらの方法のうち化学的手段としては、剥離性能の優れた溶剤を用いる方法が最も広く検討されており、特に塩化メチレン等のハロゲン系溶剤を用いる方法（例えば特開昭57-149367、特公昭62-60431、特開※

苛性ソーダまたは苛性カリの1種または混合物	1～15重量%
非イオン性界面活性剤	0.01～15重量%
有機溶剤	2～40重量%
水	残部

【0009】上記組成中の非イオン性界面活性剤は、アルカリ性溶液で溶解性が低下する場合もある。このような場合に、非イオン性界面活性剤の溶解性を高めるために要すれば上記組成にさらにスルホン酸塩を洗浄剤全量に対して0.1～15重量%添加する。

【0010】以下にこの発明の剥離用洗浄剤に用いられる各成分について詳述する。苛性ソーダまたは苛性カリに代表される水酸化アルカリは、水溶性で水に対する溶解性が高く、從来から無機系の剥離用洗浄剤においても使用されていた。しかしこれらの水酸化アルカリは単独では塗膜への浸透力が弱いため、剥離効果が十分に発揮できないくらいがあった。そこで本発明者等は、これらのアルカリを塗膜中に効果的に浸透させる方法を研究し、アルカリの塗膜中への浸透を促進させる成分を見出

※平1-40579等）が広く提案されている。しかしハロゲン系溶剤は、揮発性が大きいために使用時に加温できないだけでなく、最近になって毒性の問題や、大気に放出された場合の地球環境問題も提起され、その使用が好まれなくなってきた。

【0005】このような状況から、ハロゲン系溶剤を使用しない剥離用洗浄剤も検討されはじめてきた（例えば特開昭58-101170、特開昭63-258974、特公平2-38146等）。しかしながら非ハロゲン系溶剤はハロゲン系溶剤と異なり引火性を有しているため、作業中の爆発等の危険があり、現場でもなかなか使用に踏み切れないという問題がある。

【0006】さらに、非ハロゲン系溶剤の引火性をなくしている例（特開昭59-179398、特開昭63-273671等）もあるが、熱硬化塗料の塗膜の剥離には使用できず、必ずしも十分な性能が得られないこともある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこでこの発明は、上述したごとき從来技術における問題点を解消し、作業環境において問題のあるハロゲン系溶剤を使わず、しかも引火性がなく、優れた剥離性能を有する有機性塗膜の剥離用洗浄剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するためのこの発明による有機性塗膜の剥離用洗浄剤は、次のような組成を有している：

苛性ソーダまたは苛性カリの1種または混合物	1～15重量%
非イオン性界面活性剤	0.01～15重量%
有機溶剤	2～40重量%
水	残部

したことによりこの発明を完成させるに至ったものである。

【0011】この発明において非イオン性界面活性剤は、有機性塗膜中のアルカリ液の浸透作用を促進させるために用いる。非イオン性界面活性剤の種類は、目的に応じて種々のものを適宜選択して使用することができる。例えば耐アルカリ性の高いエーテルタイプのものは、処理温度が比較的高く、長時間使用する場合に好ましく使用できる。かようなエーテルタイプの非イオン性界面活性剤としてはアルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物や高級アルコールのエチレンオキサイド付加物等がある。一方、耐アルカリ性の低いエステルタイプのものは、処理温度が比較的低温で短時間の使用でよい場合に使用でき、脂肪酸エチレンオキサイド付加物等

がある。

【0012】有機溶剤は、非イオン性界面活性剤のアルカリ液への溶解作用を促進するとともに、アルカリ液の有機性塗膜への浸透作用を助けるために使用する。ここで使用できる有機溶剤としては、水溶性の高いものであれば特に限定されない。例えば、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコールエーテル類、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のジプロピレングリコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等の水溶性ケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、エチルアミン、ブチルアミン、エタノルアミン等のアミン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、モルホリン、N-メチルピロリドン、ピリジン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の環状含窒素化合物、ジメチルスルホキシド等の含イオウ化合物等が挙げられ、これらの中から使用目的に応じて適切なものを適宜選択することができる。なお、有機溶剤が非水溶性の場合には単独での使用は困難であるが、水溶性有機溶剤と混合することにより水に溶解するものであれば使用可能である。

【0013】有機スルホン酸塩は、アルカリ性の溶液中で溶解性が低下する性質をもつ非イオン性界面活性剤の溶解性を高めるために使用する。従って、アルカリ、非イオン性界面活性剤、有機溶剤および水で調製した剥離用洗浄剤が、使用温度で透明に溶解している場合には、スルホン酸塩を添加しなくてもよい。使用できるスルホン酸塩としては、例えはベンゼンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等があり、これらの1種または2種以上の混合物として使用できる。

【0014】上記した各成分の添加量について述べると、苛性ソーダまたは苛性カリは1~15%（重量%、以下同じ）、好ましくは3~10%とする。1%より少ないと剥離効果がほとんど認められなくなり、15%よ

表 1

No.	洗浄剤組成(%)					剥離状況 (60°C)
	水	NaOH	KOH	PN-12	TS-Na	
A	98	2				剥離せず
B	94	6				剥離せず
C	94		6			剥離せず
D	90	10				剥離せず
E	89	6		1	4	爪で傷つく
F	89		6	1	4	爪で傷つく

り多いと有機溶剤との混合が困難になる。

【0015】非イオン性界面活性剤は0.01~15%、好ましくは0.1~5%とする。0.01%より少ないと洗浄剤の塗膜への浸透速度が遅くなり、15%より多いと洗浄剤への溶解が困難になる。

【0016】有機溶剤は2~40%、好ましくは10~20%とする。2%より少ないと剥離速度が遅くなり、40%より多いとアルカリ液との混合が困難になる。

【0017】この発明の剥離用洗浄剤を調製するに際しては、各成分の所定量を水に溶解させればよい。前述したように使用温度にて非イオン性界面活性剤が十分に溶解しない場合には、有機スルホン酸塩を添加して完全に溶解させ、透明な洗浄剤とする。

【0018】かくして調製した剥離用洗浄剤を使用するに際しては、有機性塗膜をもつ被処理物を洗浄剤中に浸漬する方法が一般的であるが、スプレー法や超音波法等を併用すれば剥離速度はさらに向上する。剥離温度、すなわち洗浄剤温度は60°C~80°Cが好ましい。有機性塗膜の種類や処理条件等により処理時間は変化するが、一般的には5分~1時間程度浸漬すれば、浸漬後に表面を水洗することによって容易に塗膜を基板から容易に剥離することができる。

【0019】

【実施例】以下に試験例、実施例および比較例を示してこの発明をさらに説明する。なお、剥離テストに使用したテストピースの作製、および剥離テスト終了後の性能評価方法は次の通りである。すなわち、鉄板に塗料“デュラクリンCW”（大日本塗料（株）製商品名）を塗布し、180°Cで30分間熟硬化させたものをテストピースとした。このものの膜厚は約50ミクロンであった。このテストピースを所定温度の剥離用洗浄剤中に所定時間浸漬して剥離テストを行った後、水洗のみで容易に塗膜が剥離できる状態を剥離終了とした。

【0020】試験例

水酸化アルカリ、非イオン性界面活性剤および有機スルホン酸塩を水に溶解した洗浄剤を調製し、この洗浄剤にテストピースを30分間浸漬して剥離テストを行った。このときの洗浄剤温度は60°Cとした。結果を表1に示す。

【0021】

5

註) PN-12 : 非イオン性界面活性剤“ノニオライト PN-12”(共栄社油脂化学工業(株)製商品名)

TS-Na : トルエンスルホン酸ソーダ(協和発酵工業(株)製)。

【0022】表1からわかるように、アルカリ溶液のみの場合は剥離効果はほとんどないが(No. A~D)、非イオン性界面活性剤を添加すると(No. EとF)、定性的ではあるが剥離効果がみとめられ、爪で傷がつく程度になる。これは、界面活性剤によるアルカリ液の浸透促進作用がある程度認められたためと考えられるが、十分^{*}10

表 2

No.	洗淨剤組成(%)					剥離可能時間 (60 °C)
	水	NaOH	KOH	PN-12	TS-Na	
1-1	78	15		1	4	2(IPA) 1 時間
1-2	75	8		1	6	10(IPA) 1 時間
1-3	57	1		1	1	40(IPA) 3 時間
1-4	67	6		1	6	20(EGE) 15 分
1-5	67		6	1	6	20(EGE) 15 分
1-6	67	3	3	1	6	20(EGE) 15 分
1-7	74	4		1	6	15(PGM) 30 分
1-8	65	6		1	8	20(DEGE) 15 分
1-9	65	6		1	8	20(DPGM) 15 分
1-10	75	4		1	0	20(NMP) 30 分
1-11	88	2		1	4	5(MEK) 1 時間
1-12	66	1		1	2	30(DMSO) 3 時間
1-13	70	4		1	10	10(DEGE) 30 分
						5(EGH)
1-14	70	4		1	10	12(DPGM) 30 分
						3(MIBK)

註) IPA : イソプロパノール

EGE : エチレングリコールモノエチルエーテル
PGM : プロピレングリコールモノメチルエーテル
DEGE : ジエチレングリコールモノエチルエーテル
DPGM : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル
NMP : N-メチルピロリドン
MEK : メチルエチルケトン
DMSO : ジメチルスルホキシド
EGH : エチレングリコールモノヘキシルエーテル
MIBK : メチルイソブチルケトン。

【0025】表2からわかるように、有機溶剤の添加によって剥離促進効果が大きく、約10~20%の添加量で剥離可能時間が短くなり最適条件となると考えられる。なお、N-メチルピロリドンのような溶剤を用いた場合には、有機スルホン酸塩(TS-Na)を添加しなくと

も非イオン性界面活性剤の溶解性は十分であり、満足すべき剥離性能を発揮した。ただし、このものは耐アルカリ性が比較的低いため長時間使用する場合には適していない。なお、非水溶性有機溶剤であるエチレングリコールモノヘキシルエーテルやメチルイソブチルケトンを用いた場合(No.1-13と1-14)でも、水溶性有機溶剤であるジエチレングリコールモノエチルエーテルやジプロピレングリコールモノメチルエーテルと併用することにより良好な結果が得られた。

【0026】実施例 2
アルカリ溶液中での非イオン性界面活性剤の溶解を促進させる物質として、TS-Na以外の各種の有機スルホン酸塩を添加した洗浄剤を調製して、剥離テストを行った。結果を表3に示す。

【0027】

表 3

No.	洗淨剤組成(%)					剥離可能時間 (60 °C)
	水	NaOH	PN-12	スルホン酸塩	DEGE	
2-1	58	6	1	5(BS)	30	15 分
2-2	63	6	1	10(BS)	20	15 分
2-3	64	15	1	15(BS)	5	30 分

7						8
2-4	76.5	2	1	0.5 (F-65)	20	30 分
2-5	84	2	1	3 (F-65)	10	60 分
2-6	66.9	2	1	0.1 (BL)	30	60 分
2-7	74	3	1	2 (BL)	20	30 分
2-8	71	8	1	10 (BL)	10	15 分
2-9	69	10	1	15 (BL)	5	30 分
2-10	76.5	2	1	0.5 (AO)	20	60 分

註) BS : ベンセンスルホン酸ソーダ (和光純業 (株))
製試薬) *AO : α-オレフィンスルホン酸塩 “リボラン AO”
(ライオン (株) 製商品名)。

F-65 : ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ “ネオペレッ 10 【0028】実施例 3

クス F-65” (花王 (株) 製商品名)
BL : アルキルジフェニルジスルホン酸ソーダ “サンデ
ット BL” (三洋化成 (株) 製商品名) * 【0029】

表 4

No.	洗 水	淨 NaOH	剤 界面活性剤	組 TS-Na	成 DEGE	(%) (60 °C)	剥離可能時間
3-1	73	4	2 (PN-4)	6	15	30 分	
3-2	73	4	2 (PN-7H)	6	15	30 分	
3-3	74.99	4	0.01(PN-12)	6	15	2 時間	
3-4	74.9	4	0.1 (PN-12)	6	15	30 分	
3-5	74	4	1 (PN-12)	6	15	15 分	
3-6	65	4	10 (PN-12)	6	15	30 分	
3-7	70	4	5 (PN-20)	6	15	30 分	
3-8	60	4	15 (PN-20)	6	15	30 分	
3-9	74	4	1 (AK-13)	6	15	30 分	
3-10	65	4	10 (AK-13)	6	15	30 分	
3-11	74	4	1 (O-60)	6	15	30 分	

註) PN-4 : ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル

HLB= 8.9

PN-7H: ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル

HLB=12.0

PN-12: ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル

HLB=14.1

PN-20: ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル

HLB=16.0

AK-13: ポリオキシエチレンオレイルセチルエーテル

HLB=13.0

O-60 : ポリオキシエチレングリコールオレエート

HLB=13.6

※ (いずれも共栄社油脂化学工業 (株) 製)。

【0030】表 3 および表 4 の結果から、この発明の剥離用洗浄剤を用いれば、機械的な作用を加えずに水洗のみで効果的な剥離ができることがわかる。

【0031】比較例

ハロゲン系溶剤を用いた市販洗浄剤と、この発明の洗浄剤 (実施例 1 の No.1-8 の洗浄剤) を用いて、使用状況や作業性等を比較した。結果を表 5 に示す。なお、剥離方法としては、所定温度の洗浄剤にテストピースを所定時間浸漬した後、表面を水洗し、塗膜の剥離状態を観察した。

※ 【0032】

表 5

比較項目	市販ハロゲン系洗浄剤	本発明洗浄剤
剥離温度	25°C (15分)	60°C (15分)
剥離状態	良好だが水洗のみでは剥がれにくく、水圧を強くする必要があった。	良好 (軽い水洗で剥がれた)
液の揮発	すぐに揮発してしまい、固形物が析出した。	揮発性が低い
作業環境	悪い	良好

【0033】

【発明の効果】以上のお説明からわかるように、この発明 50 しており、従来のハロゲン系溶剤を用いた洗浄剤に十分

代替し得る非ハロゲン系でかつ引火性のない洗浄剤として利用できるものである。

【0034】従って、この発明の洗浄剤を使用すること

によって、良好な作業環境で、爆発等の危険もなく、安全かつ効果的な塗膜剥離作業を行うことができる。